

Ag-Zn合金のベイナイト変態

著者	久保 紘
号	392
発行年	1972
URL	http://hdl.handle.net/10097/9128

氏 名（本籍）	く 久 保 ひろし 紘 （ 静 岡 県 ）
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 3 9 2 号
学位授与年月日	昭和 4 8 年 3 月 2 7 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研究科専門課程	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 金属材料工学専攻
学 位 論 文 題 目	Ag-Zn 合金のベイナイト変態

(主 査)

論 文 審 査 委 員	教授 平野 賢一	教授 本間 敏夫
	教授 増本 健	教授 西沢 泰二

論 文 内 容 要 旨

非鉄合金においても、鋼のベイナイト変態とよく似た変態挙動を示す変態がCu-Zn, U-Cr, Ti-O 合金などで見出されている。これらは非鉄合金におけるベイナイト変態と呼ばれているが、鋼のベイナイトとは異なりセメンタイトに相当する第3の相（析出物）は存在しない。鋼のベイナイト変態の機構を明らかにする上で、セメンタイトの析出は現象を非常に複雑にしている。したがって、ベイナイト変態の機構を明確にするためには鋼よりもむしろ非鉄合金のベイナイト変態を扱った方が、本質を把握し易いと思われる。

一方、非鉄合金のベイナイト変態の機構を明らかにすることは、鋼のベイナイト変態の機構を明らかにすることとも関連して、金属工学的にも重要である。

本論文は、このような観点から非鉄合金のAg-Zn合金におけるベイナイト変態の機構を明らかにした結果について述べたものである。

非鉄合金におけるベイナイト変態は、それが見出されている合金系が少ないこともあって、未だ定義が明確でない。このため第Ⅰ章では、本研究の背景を述べると共に、従来の研究を整理し、非鉄合金におけるベイナイト変態の定義を明確にしている。すなわち、非鉄合金のベイナイト変態は、「原子の拡散と連繋移動の両者が関与している変態」として定義される。

Ag—27.0～28.1 wt % Zn 合金は、高温（約680℃以上）では不規則格子のbcc構造（ β ）が安定であるが、焼入れると、急冷中にCsCl型の規則格子構造（ β_1 ）に変化する。これを焼戻して、180～350℃の間で恒温焼鈍すると、不規則格子のfcc構造（ α ）あるいは9R構造を持った板状生成物が生成する。この板状生成物は、表面起伏を伴っており、母相との間には特定な方位関係および晶癖面が存在する。しかし一方、この板状生成物は母相の原子の規則配列を受け継いでいないから、変態に際し原子の拡散も起っていると思われる。Ag—Zn合金におけるこのような変態は、著者が初めて見出したものであるが、上記の定義に従っているからこの変態は、非鉄合金におけるベイナイト変態である。

第Ⅱ章では、本著者がAg—27.0～28.1 wt % Zn 合金において見出した変態がベイナイト変態であることを確認するために行なった実験およびその結果について述べている。またここでは本合金のベイナイト変態に対するT—T—T図も求めている。

第Ⅲ章はAg—27.6 wt % Zn 合金において生成するfcc構造を持つベイナイトの結晶学的特徴の研究結果を述べたものである。電子線およびX線を用いて得られた結果は次のようなものである。

- (1) fcc構造を持つベイナイトの内部微細構造は多数の積層欠陥から行なっている。
- (2) 本組成の合金におけるベイナイト変態は180～260℃の温度範囲で起こるが、240℃前後の温度で焼鈍を続けると内部に存在していた欠陥は次第に消滅し、代りに積層欠陥が収縮してできたと考えられる多数の転位が界面に絡みつくような形で現われる。しかしこの転位も時間が経つと次第に消滅し、電子顕微鏡で観察される程度の欠陥は存在しなくなる。一方200℃前後の低い温度で焼鈍した場合には、 ζ_0 相によると思われるコントラストがベイナイトの中に観察されるようになる。
- (3) 変態の初期には平滑な側面を持って成長していたベイナイトも、焼鈍を続けていくと側面がレンズ形状に膨れてくる。
- (4) 晶癖面は母相からみると $\{235\}_{\beta_1}$ 型である。また方位関係については稠密面と稠密方向だけについてみれば、 $(101)_{\beta_1}$ と $(1\bar{1}1)_{\alpha}$ は 3.5° 、 $[\bar{1}11]_{\beta_1}$ と $[011]_{\alpha}$ は 1° 関係にある。

以上の結果のうち(1)と(4)は、この変態にマルテンサイト変態が関与していることを示唆している。このため β_1 から α へのベイナイト変態にマルテンサイト変態の現象論を適用した。その結

果、この変態における結晶学的特徴がマルテンサイト変態の現象論によって説明されることが解った。従って β_1 から α へのベイナイト変態には、マルテンサイト変態が関与していると結論した。(2)と(3)の結果は、変態の後期においては、変態の初期におけるベイナイト変態とは異なった機構で α 相が成長していることを示している。

第Ⅳ章は、Ag—27.1wt% Zn合金における9 R構造を持つベイナイトの結晶学的特徴を研究した結果について述べたものである。透過電子顕微鏡観察、電子線回折およびX線回折によって得られた結果は次のとおりである。

- (1) 9 R構造は理想的な稠密構造を持っており、その格子定数は、 $a = 4.993 \text{ \AA}$ 、 $b = 2.883 \text{ \AA}$ 、 $c = 21.19 \text{ \AA}$ である。
- (2) 母相と9 R構造を持つベイナイトの方位関係は、稠密面と稠密方向のみに着目すれば、 $(110)_{\beta_1}$ と $(001)_{9R}$ とは 5° 、 $[\bar{1}\bar{1}1]_{\beta_1}$ と $[\bar{1}10]_{9R}$ とは 0.5° の関係にある。
- (3) 晶癖面は $\{413\}_{\beta_1}$ 極の近傍に存在している。
- (4) 積層欠陥密度は、結晶毎に異なっており、立方晶型積層欠陥密度を α 、六方晶型積層欠陥密度を β とすれば、 $\alpha = 0.234 \sim 0.439$ 、 $\beta = 0.173 \sim 0.265$ である。しかし $(1-\alpha)/(1-\beta)$ の値は結晶によらずに一定で、平均値は0.838である。

第Ⅴ章では、第Ⅳ章で述べた β_1 から9 Rへのベイナイト変態に、マルテンサイト変態が関与しているか否かを明確にしている。すなわち、長周期積層構造を持つマルテンサイトにも適用できる現象論を新たに提案すると共に、それをAg—Zn合金の β_1 から9 Rへのベイナイト変態に適用した。理論における重要な点は、格子変形を、直交する3軸方向に沿った歪みを表わす行列シアを表わす行列およびシャフリングを表わす行列の積として表わすことである。この格子変形を表わす行列は、格子変形の主軸を基底ベクトルとする新しい座標系からみることによって対角行列となる。従って座標変換の後には、Ross—Crocker理論と同様な取り扱いができる。 β_1 から9 Rへのベイナイト変態にこの理論を適用した結果、この変態における結晶学的特徴(第Ⅳ章における(2)~(4)の特徴)が説明されることが解った。従って β_1 から9 Rへのベイナイト変態は、マルテンサイト変態を伴っていると結論された。

第Ⅶ章では、ベイナイト板の成長様式について研究した結果について述べている。透過電子顕微鏡および光学顕微鏡観察の結果、ベイナイト板は、変態の初期と後期とは異なった成長挙動を示すことが解った。初期の成長は第Ⅲおよび第Ⅴ章でも述べたようにマルテンサイト変態を伴っているが、後期の成長は非整合界面を横切る原子の拡散(界面反応)によるものと思われる。初期の成長について長手方向の成長速度を測定することによって、成長のための活性化エネルギーを求めた。Ag—27.6wt% Zn合金の場合225℃を境として異なった値が得られ、それより低い温度範囲では 17 Kcal/mol 、それより高い温度では、 32 Kcal/mol であった。Ag—

27.1 wt % Zn 合金の場合には225℃以下でしか成長測度の測定はできなかったが、この範囲における活性化エネルギーは16 Kcal/molであった。

以上述べた様な実験結果から、Ag-Zn合金におけるベイナイト変態の機構は次のように考えられる。

第Ⅲ章および第Ⅴ章において明らかになった様にベイナイトはマルテンサイト変態を伴って生成するから、ベイナイトの核はマルテンサイトの核と同じと考えられる。しかしこの核がマルテンサイトの成長するためには変態の駆動力が変態に伴って生じる非化学的エネルギー（特に歪みによる弾性エネルギー）より大きくなくてはならない。従ってAg-Zn合金の場合のように自発的マルテンサイト変態のための駆動力が僅かに不足している場合、その歪みによる弾性エネルギーを常に解放してやるか、あるいは余分な駆動力を供給してやらなければならない。これが原子の拡散によって行なわれることは容易に想像されるが、ベイナイト変態にマルテンサイト変態が関与していることを考えると、この拡散は界面の整合性を壊さない短範囲の拡散でなくてはならない。急冷中に母相が不規則→規則変態を起こすことから考えると、低温では母相は規則相の方が不規則相より安定である。したがって低温でベイナイト板近傍の母相が不規則相となれば、その領域は変態の駆動力を増しマルテンサイト変態することができる。すなわちベイナイト板は成長することができる。したがって225℃以下の温度においてベイナイト板の成長を律速している過程は、この不規則→規則変態を生ぜしめる原子の短範囲な拡散であると考えられるが、事実、成長速度より求めた17 Kcal/mol (27.6 wt % Zn) および16 Kcal/mol (27.1 wt % Zn) なる活性化エネルギーの値は、母相中 (β_1) での原子の相互拡散の活性化エネルギーにはば一致している。一方、225℃より高い温度ではもともと母相は不規則格子の方が安定であるから、この種の拡散が母相中に起っても変態の駆動力は増大しない。225℃より高い温度では、成長速度より求めた活性化エネルギーは32 Kcal/mol であるが、この値はベイナイト中でのZnの自己拡散の活性化エネルギーに等しい。したがって225℃以上ではZn原子が積層欠陥に偏析することによって変態の駆動力が増すものと考えられる。

上述の如く、Ag-Zn合金のベイナイト変態は、低温部では母相中の短範囲な原子の拡散が起って変態の駆動力を増し、続いてマルテンサイト変態が起こるものであり、高温部ではベイナイト中で短範囲な原子の拡散が起って変態の駆動力を増し、続いてマルテンサイト変態が起こるものと考えられる。

以上のように本論文はAg-Zn合金におけるベイナイト変態の機構を明らかにしたものである。

審 査 結 果 の 要 旨

鋼の下ベイナイト変態とよく似た挙動を示す変態がCu-Zn, U-Crなどの非鉄合金において見出されている。しかし非鉄合金におけるこの種の変態は数種の合金系でしか見出されておらず、その変態機構については理論的にも実験的にも未だ不明の点が多い。非鉄合金におけるベイナイト変態の機構を明らかにすることは、鋼のベイナイト変態の機構を明らかにすることとも関連して工学的にも重要と考えられる。

本論文は、本論文著者によって初めて見出されたAg-Zn合金におけるベイナイト変態について、その確認のための実験結果および変態機構を明らかにするための実験的および理論的研究の結果を述べたものである。

第1章では、本研究の背景、意義および目的を明らかにすると共に、既存の研究を整理し、非鉄合金におけるベイナイト変態の定義を明確にしている。

第2章では、Ag-27.0～28.1 wt% Zn合金において見出されたbcc構造およびB2型構造からfccあるいは9R構造への変態が、ベイナイト変態であることを透過電顕観察、X線回折、電気抵抗測定等によって確認している。

第3章は、bcc構造およびB2型構造から、fcc構造へのベイナイト変態を結晶学的に研究した結果について述べたものであり、この変態がマルテンサイト変態を伴っていることを明らかにしている。

第4章は、9R構造を持つベイナイトの結晶学的特徴を明らかにした結果について述べたものである。

第5章では、長周期積層構造を持つマルテンサイトの変態を現象論的に取扱うための理論を新たに提案し、この理論によって9R構造を持つベイナイトの結晶学的特徴が説明できることを示している。これによって、9R構造を持つベイナイトもマルテンサイト変態を伴って生成することが示された。

第6章は、ベイナイトの成長速度の測定と解析を行なった結果を述べたものである。その結果、Ag-Zn合金のベイナイト変態は、低温部では母相中での原子の短範囲な拡散が起って変態の駆動力を増し、続いてマルテンサイト変態が起るものであり、高温部ではベイナイト中で原子の短範囲な拡散が起って変態の駆動力を増し、マルテンサイト変態が続いて起るものと結論している。

第7章は総括である。

以上のように本論文は、Ag-Zn合金におけるベイナイト変態の機構を明らかにしたもので、金属工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。